



Remoção do corante Acid Black 210 por processos oxidativos avançados: Reagente Fenton

**Cassandra B. de Carvalho¹, Fernanda Siqueira Souza¹, Marcela Andrea Franco¹,
Liliana Amaral Féris¹**

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul (cassandra.bcarvalho@gmail.com)

Resumo

Os efluentes da indústria têxtil estão entre os mais nocivos para o meio ambiente. Diversos corantes com elevadas concentrações e alta carga orgânica são descartados nos corpos hídricos baseados em uma legislação sem parâmetros específicos de despejo. Entre os inúmeros corantes presentes nesse tipo de efluente está o Acid Black 210, um azo corante com longa cadeia orgânica e estrutura molecular complexa. Nesse contexto, o presente trabalho avaliou a eficiência de degradação e mineralização pela reação de Fenton, em diferentes condições. Foi estudada a influência dos principais parâmetros: concentração de H_2O_2 , concentração de Fe^{+2} e proporção $H_2O_2:Fe^{+2}$. O decaimento da concentração do corante foi acompanhado por espectroscopia em UV-VIS e a mineralização foi determinada por análises de carbono orgânico total (COT). Através do estudo concluiu-se que o aumento das concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} aumenta a eficiência de degradação, até atingir um patamar. No que diz respeito à proporção entre os reagentes, a variação da concentração de íons ferro para uma mesma concentração de peróxido de hidrogênio não influencia na degradação do corante. Com as análises de COT foi possível inferir que o aumento da concentração de H_2O_2 aumenta a eficiência de mineralização, mas a ação dos íons ferro não demonstrou resultados conclusivos. A eficiência obtida para o sistema mais viável foi 27,6% para degradação e 29% para mineralização.

Palavras-chave: Fenton. Acid Black 210. Degradação. Mineralização. Corante.

Área Temática: Águas Residuárias

Acid Black 210 removal by advanced oxidative processes: Fenton Reagent

Abstract

The textile industry effluent is one of most harmful to the environment. Several dyes with high concentrations and high organic load are discard in water matrices based on legislation without specific discharge parameters. Among the dyes present in this type of effluent is Acid Black 210, an azo dye with long organic chain and complex molecular structure. In this context, the present work evaluated the degradation and mineralization efficiency by Fenton reaction under different conditions. The influence of the main parameters was studied: H_2O_2 concentration, Fe^{+2} concentration and $H_2O_2:Fe^{+2}$ proportion. The decay of dye concentration was monitored by UV-VIS spectroscopy and the mineralization was determined by total organic carbon (TOC) analyzes. Through the study, it was concluded that the increase of H_2O_2 and Fe^{+2} concentration increases the degradation efficiency. About the reagents proportion, the variation of iron ions concentration at the same hydrogen peroxide concentration does not influence the degradation of Acid Black 210. With TOC analysis, it was possible to conclude that the increase of H_2O_2 concentration increases the mineralization



efficiency, but the action of iron ions did not show conclusive results. The efficiency obtained for the most viable system was 27.6% of degradation and 29% of mineralization.

Key words: Fenton. Acid Black 210. Degradation. Mineralization. Dye.

Theme Area: Wastewater

1 Introdução

Os corantes fazem parte da história há mais de 20 mil anos, sendo que até meados do século XIX, eram provenientes de vegetais, moluscos e minerais. Com a evolução das técnicas de produção, surgiram inúmeros corantes sintéticos, que são amplamente empregados na indústria alimentícia, de couro, papel, plástico, madeiras, tintas e têxteis (RIBAS, 2015).

A indústria têxtil vem se desenvolvendo desde a Revolução Industrial, período no qual o setor atingiu o nível fabril. Com o constante crescimento populacional e o desenvolvimento tecnológico esta tem se preocupado cada vez mais com os impactos ambientais que causa: efluentes líquidos com altas concentrações de pigmentos e corantes, grande volume de resíduos sólidos e vapores tóxicos (COGO, 2011).

Independente do cada segmento da indústria apresentar diferentes processos produtivos, os efluentes líquidos gerados contêm inúmeras substâncias contaminantes, principalmente os oriundos das etapas de beneficiamento têxtil. Na composição desse efluente é comum encontrar uma série de produtos químicos que causam danos ao meio ambiente se não forem tratados de forma efetiva (BASTIAN; ROCCO, 2014).

Os tratamentos convencionais, como biológico e físico-químico podem não ser suficientes para a descoloração total do efluente uma vez que não são eficientes na remoção de substâncias recalcitrantes. Ainda, a toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (ALMEIDA et al., 2004)

Com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, o número de estudos que investigam, não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização, vêm aumentando. Para tal, os Processos Oxidativos Avançados vêm como alternativa aos processos convencionais de tratamento (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A reação de Fenton é um exemplo de POA estudado em busca da degradação e mineralização de efluentes que contenham corantes (LUCAS; PERES, 2006; ZHANG; DONG; YANG, 2013). O corante Acid Black 210, objeto do presente trabalho, é um dos corantes pretos mais utilizados da indústria têxtil. Estudos sobre a sua estrutura molecular, a toxicologia que apresenta e os tratamentos eficazes para os efluentes contendo AB-210 vêm crescendo e são de extrema importância para o entendimento de seus efeitos negativos no meio ambiente (AGRAWAL et al., 2014; COSTA et al., 2009; LI; LI; SUN, 2008; ODY, 2014; OZDEMIR et al., 2008; ROCHA et al., 2015; VENKATA MOHAN; RAO; SARMA, 2007)

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é avaliar as eficiências de degradação e mineralização do corante Acid Black no processo Fenton. Os principais parâmetros foram investigados, como a concentração do peróxido de hidrogênio e a relação peróxido/Ferro.

2 Metodologia

2.1 Materiais

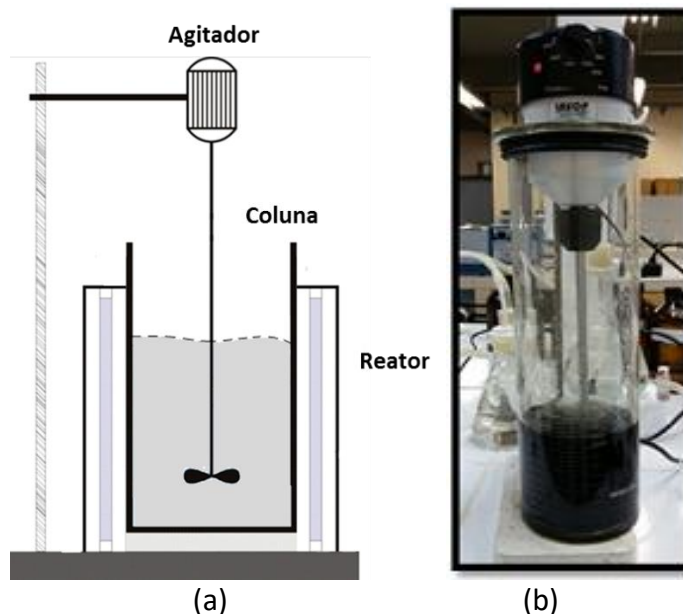


O corante Acid Black 210 (AB-210) foi fornecido pela empresa Anisinos (Novo Hamburgo, RS, Brasil). Com base na literatura foi utilizada a concentração de 50 mg L^{-1} do corante em solução aquosa (COSTA et al., 2009; TEHRANI-BAGHA; MAHMOODI; MENDER, 2010). Os reagentes de Fenton utilizados foram o peróxido de hidrogênio (35% v/v), da Dinâmica Química Contemporânea, e o ferro II, a partir do sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) com 99 % de pureza, da Synth. Para ajuste de pH, soluções de 1 M foram preparadas com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico da Sigma Aldrich. Para tratamento do ozônio residual, utilizou-se iodeto de potássio, da Neon Química.

2.2 Procedimento Experimental

Os experimentos de degradação por Fenton foram realizados em uma coluna cilíndrica de borossilicato (capacidade de 2 litros) com agitação mecânica (agitador mecânico Tecnal modelo TE-039), como mostra a Figura (b) e Também, na Figura 1 (a) é apresentado o fluxograma do sistema.

Figura 1: (a) Fluxograma do sistema Fenton, (b) coluna e agitador



A solução de Acid Black 210 foi ajustada em pH 3, que é o pH ideal para a realização dos processos Fenton e foto-Fenton (WANG et al., 2016). A solução aquosa de corante juntamente com o sulfato ferroso heptahidratado foi adicionada na coluna e mantida sob agitação a uma velocidade de 500 rpm. A reação tinha início com a adição do peróxido de hidrogênio à solução. Posteriormente, alíquotas foram retiradas nos tempos de 15 e 30 minutos e ajustadas em pH 11, condição na qual a reação se encerra (SECCO, 2015). Foi utilizado um pHmetro da marca Ohaus (modelo Starter 3100), uma balança analítica Ohaus (modelo Adventures) e um agitador magnético Fisaton (modelo 753 A).

Com base em sistemas semelhantes reportados na literatura (EL-GHENYMY et al., 2015; SECCO, 2015), foram utilizadas três concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio (9,01, 18,02 e $54,4 \text{ mg L}^{-1}$) e duas proporções molares entre peróxido de hidrogênio e ferro II (10:1 e 5:1). A lista dos experimentos que foram realizados é apresentada na Figura 2.



Figura 2: Condições experimentais do processo de Fenton

$[H_2O_2]_1$ $9,01 \text{ mg L}^{-1}$	<ul style="list-style-type: none">• Fe^{+2}: $1,484 \text{ mg L}^{-1}$ (10:1)• Fe^{+2}: $2,968 \text{ mg L}^{-1}$ (5:1)
$[H_2O_2]_2$ $18,02 \text{ mg L}^{-1}$	<ul style="list-style-type: none">• Fe^{+2}: $3,080 \text{ mg L}^{-1}$ (10:1)• Fe^{+2}: $6,165 \text{ mg L}^{-1}$ (5:1)
$[H_2O_2]_3$ $54,4 \text{ mg L}^{-1}$	<ul style="list-style-type: none">• Fe^{+2}: $8,960 \text{ mg L}^{-1}$ (10:1)• Fe^{+2}: $17,92 \text{ mg L}^{-1}$ (5:1)

2.3 Metodologia Analítica

A concentração do corante na solução foi medida em um espectrofotômetro UV-Vis da marca Genesys (modelo 10s). Foram feitas varreduras entre os comprimentos de onda (λ) de 200 a 700 nm de soluções aquosas de 50 mg L^{-1} do corante nos pHs 3, 7 e 11 para determinar o λ que melhor caracteriza o composto. O comprimento de onda utilizado foi de 463 nm.

A eficiência de degradação do poluente é relacionada ao decaimento da sua concentração (C) em relação a sua concentração inicial (C_0) para um determinado tempo, através da equação 1.

$$\text{Eficiência de Degradação [\%]} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

A taxa de mineralização do Acid Black 210 foi determinada através de análises de Carbono Orgânico Total (COT) em um analisador de carbono marca Shimadzu (modelo TOC-VCSH). A eficiência de mineralização é dada pela Equação 2.

$$\text{Eficiência de Mineralização [\%]} = \left(\frac{COT_0 - COT_t}{COT_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

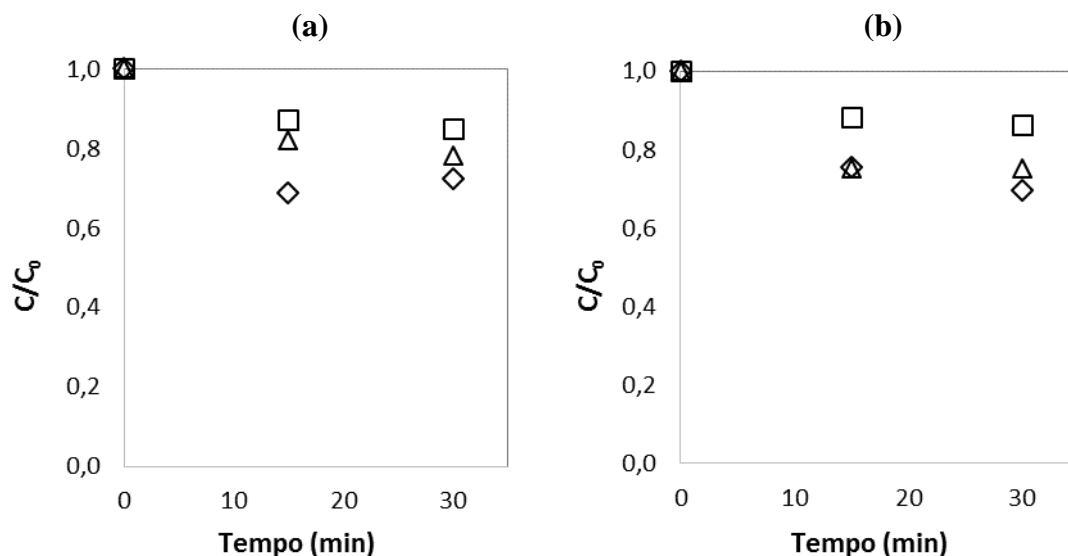
Onde COT_0 e COT_t representam o carbono orgânico total da solução inicial de AB210 e da solução em um dado tempo de reação, respectivamente.

3 Resultados e discussão

Nos experimentos de degradação do AB-210 por processo Fenton foram estudadas três concentrações distintas de H_2O_2 : $[H_2O_2]_1 = 9,01$, $[H_2O_2]_2 = 18,02$ e $[H_2O_2]_3 = 54,4 \text{ mg L}^{-1}$. Além disso, cada concentração foi avaliada utilizando duas proporções de $H_2O_2:Fe^{2+}$: 10:1 e 5:1. Os resultados em três tempos analisados são apresentados na Figura 5.



Figura 5: Degradação de 50 mg L⁻¹ do corante AB-210 por processo Fenton em função do tempo em diferentes concentrações de H₂O₂ na proporção H₂O₂:Fe²⁺: (a) 10:1 e (b) 5:1.

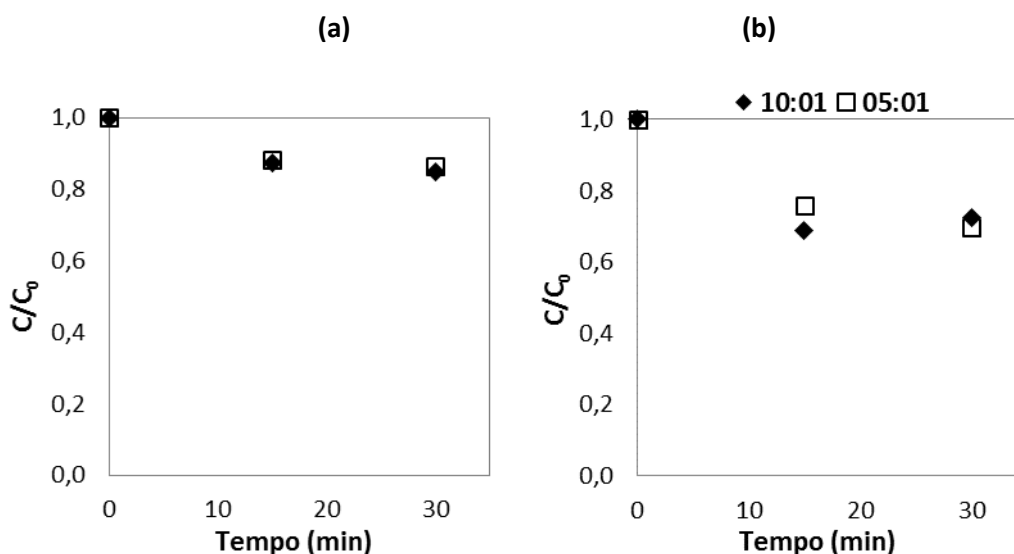


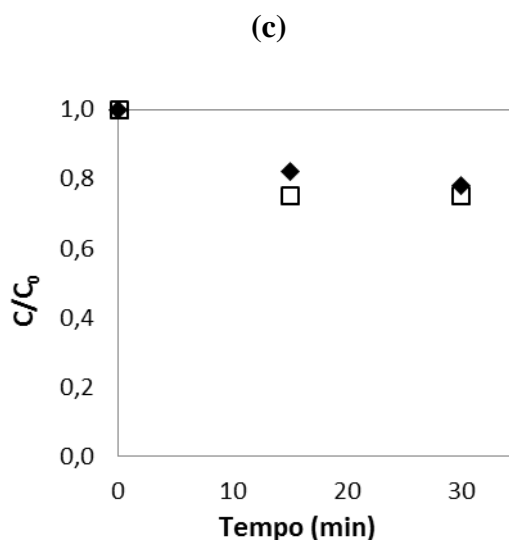
Legenda: \square [H₂O₂]₁; \diamond [H₂O₂]₂; \triangle [H₂O₂]₃

De forma geral, a degradação do corante foi maior em concentrações mais elevadas de H₂O₂. No entanto, entre 18,02 e 54,4 mg L⁻¹ não houve diferença considerável na degradação, em 30 minutos de reação. Isto pode ser atribuído à reação do radical hidroxila com o H₂O₂ formando espécies menos reativas, como o hidroperoxila, desativando o processo de oxidação (DE LAAT; LE, 2006; LUCAS; PERES, 2006; SCHRANK et al., 2005). Secco (2015) na sua investigação da degradação do corante Rodamina B por processo de Fenton verificou o mesmo comportamento na concentração de H₂O₂; Yassumoto (2007) encontrou resultados semelhantes com o corante Direct Red 23.

A influência da concentração de ferro (II) na degradação também é um parâmetro importante na reação de Fenton e é apresentada na Figura 6.

Figura 6: Degradação de 50 mg L⁻¹ do corante AB-210 por processo Fenton em função do tempo em diferentes concentrações de H₂O₂: (a) [H₂O₂]₁; (b) [H₂O₂]₂ e (c) [H₂O₂]₃.



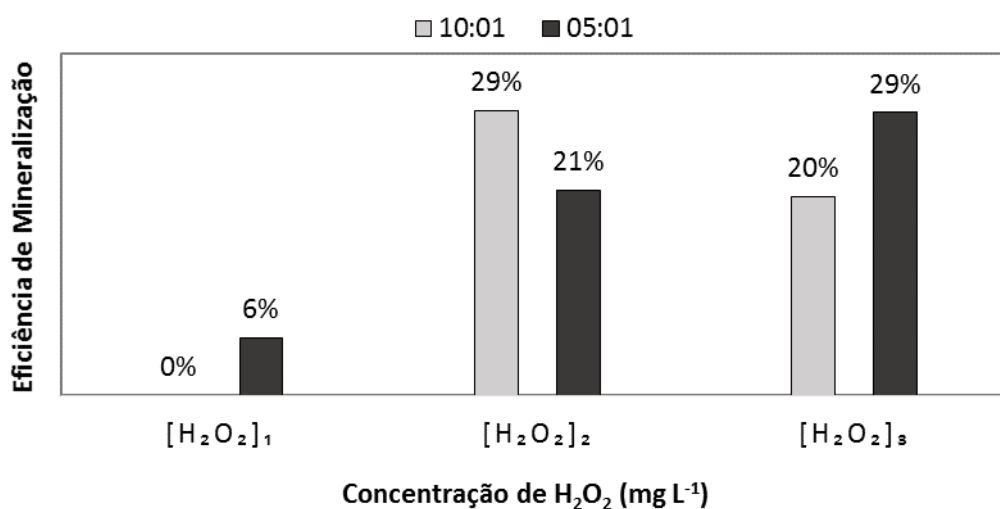


Colocar a legenda embaixo – igual a Figura 5

Observa-se que a degradação do corante em solução pouco varia com o aumento da concentração de Fe^{2+} em todas as concentrações de H_2O_2 avaliadas. Geralmente, o aumento da quantidade de ferro (II) na reação de Fenton aumenta a degradação do poluente, tendo em vista que o metal atua como catalisador (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Porém, o excesso deste pode acarretar em uma quantidade inutilizada de sais, sendo necessária uma etapa de filtração posterior ao processo.

Por fim, a influência das concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro (II) em termos da eficiência de mineralização do corante pode ser visualizada na Figura 7.

Figura 7 : Eficiência de mineralização de 50 mg L^{-1} do corante AB-210 em função da concentração de H_2O_2 após 30 minutos de reação



É possível observar que as maiores eficiências de mineralização do corante AB-210 em solução aquosa foram obtidas utilizando a concentração de $18,02 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 com a proporção $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 10:01, e a concentração de $54,4 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 com a proporção $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 05:01, com 29% de eficiência de mineralização, após 30 minutos de reação. Em relação à eficiência de degradação, obteve-se, conforme Figura 5, 24,8% e 27,6%, para estas



duas condições, respectivamente. A mudança na coloração da solução durante os 30 minutos de reação pode ser vista na Figura 8.

Segundo Babuponnusami & Muthukumar (2014), a determinação da concentração ideal de peróxido de hidrogênio nos processos de Fenton é de extrema importância, uma vez que o excesso do mesmo pode contribuir para a elevação da DQO (Demanda Química de Oxigênio) do efluente. Ainda, a quantidade de ferro também deve ser determinada de maneira que seja suficiente para agir como catalisador, mas não em quantidade muito grande que compita com o poluente pela reação com o radical hidroxila (SCHRANK et al., 2005). Assim, segundo os experimentos realizados no presente trabalho, o sistema contendo $18,02 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 na proporção $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 10:01 apresentou a maior eficiência de degradação e mineralização. Além disso, observa-se que a partir desta concentração o peróxido parece estar em excesso na reação, não havendo um ganho expressivo em termos de percentual de degradação e nem de mineralização do corante. Este sistema utiliza menor quantidade de reagente e se mostra a condição mais viável entre os estudados. A Figura 8 apresenta a mudança na coloração da solução durante a reação.

Figura 8: Solução aquosa de 50 mg L^{-1} do corante AB-210 durante processo de Fenton, com o sistema $18,02 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 (10:01), nos tempos 0, 15 e 30 minutos.



4 Conclusão

Entre os sistemas estudados, as melhores condições de operação, que levam em conta o consumo de reagentes, foi o sistema de Fenton com $18,02 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 e a proporção $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 10:01, com 27,6% de degradação e 29% de mineralização. Ainda, o processo de Fenton requer mais estudos quanto ao tempo de reação e concentração de reagentes, uma vez que em 30 minutos de reação não atingiu mais do que 33%.

É importante ressaltar que os efluentes reais contendo corantes geralmente possuem, além de outros corantes, compostos diversos como sais, aditivos, patogênicos, entre outros. Uma vez que a radical hidroxila não é seletivo, o mesmo pode degradar mais de um composto ao mesmo tempo, mostrando a viabilidade do tratamento por POAs.



Referências

- AGRAWAL, S. et al. **Optimization of triazo Acid Black 210 dye degradation by Providencia sp. SRS82 and elucidation of degradation pathway.** Process Biochemistry, v. 49, n. 1, p. 110–119, 2014.
- AGUINACO, A. et al. **Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables.** Chemical Engineering Journal, v. 189–190, p. 275–282, 2012.
- ALMEIDA, E. et al. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio.** Química Nova, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.
- ARSLAN, A.; VELI, S.; BINGÖL, D. **Use of response surface methodology for pretreatment of hospital wastewater by O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂ processes.** Separation and Purification Technology, v. 132, p. 561–567, 2014.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. **A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.
- BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil.** Sinditêxtil, p. 99, 2014.
- COGO, M. DA C. **Estudo de Caracterização e Disposição dos Resíduos de uma Indústria Têxtil do Estado do Rio Grande do Sul.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- COSTA, C. R. et al. **Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions.** Electrochimica Acta, v. 54, n. 27, p. 7048–7055, 2009.
- DE LAAT, J.; LE, T. G. **Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 66, n. 1–2, p. 137–146, 2006.
- EL-GHENYMY, A. et al. **Comparative use of anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton with Pt or boron-doped diamond anode to decolorize and mineralize Malachite Green oxalate dye.** Electrochimica Acta, v. 182, p. 247–256, 2015.
- LI, M.; LI, J. T.; SUN, H. W. **Sonochemical decolorization of acid black 210 in the presence of exfoliated graphite.** Ultrasonics Sonochemistry, v. 15, n. 1, p. 37–42, 2008.
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. **Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation.** Dyes and Pigments, v. 71, n. 3, p. 236–244, 2006.
- MOHAMMADI, M.; SABBAGHI, S. **Photo-catalytic degradation of 2,4-DCP wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite activated by UV and solar light.** Environmental



Nanotechnology, Monitoring and Management, v. 1–2, p. 24–29, 2014.

ODY, D. A. **Remoção de corantes têxteis de efluentes por adsorção com carvão ativado.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

OZDEMIR, G. et al. **Decolorization of Acid Black 210 by *Vibrio harveyi* TEMS1, a newly isolated bioluminescent bacterium from Izmir Bay, Turkey.** World Journal of Microbiology and Biotechnology, v. 24, n. 8, p. 1375–1381, 2008

RIBAS, M. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais - estudos em batelada e coluna de leito fixo.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

ROCHA, O. P. et al. **Ecotoxicological risk assessment of the “Acid Black 210” dye.** Toxicology, 2015.

SCHRANK, S. G. et al. **Applicability of fenton and H_2O_2 /UV reactions in the treatment of tannery wastewaters.** Chemosphere, v. 60, n. 5, p. 644–655, 2005.

SECCO, M. **Descoloração De Solução Aquosa Contendo Rodamina.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; MAHMOODI, N. M.; MENDER, F. M. **Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation.** Desalination, v. 260, n. 1–3, p. 34–38, 2010.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos.** Caderno Temático, v. 3, p. 83, 2004.

VENKATA MOHAN, S.; RAO, N. C.; SARMA, P. N. **Simulated acid azo dye (Acid black 210) wastewater treatment by periodic discontinuous batch mode operation under anoxic-aerobic-anoxic microenvironment conditions.** Ecological Engineering, v. 31, n. 4, p. 242–250, 2007.

YASSUMOTO, L. **Tratamento e purificação de águas contaminadas com azo corantes por processos de oxidação avançados.** Universidade Estadual de Londrina, 2007

ZHANG, X. BING; DONG, W. YI; YANG, W. **Decolorization efficiency and kinetics of typical reactive azo dye RR2 in the homogeneous Fe(II) catalyzed ozonation process.** Chemical Engineering Journal, v. 233, p. 14–23, 2013.